

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 57-082085

(43)Date of publication of application : 22.05.1982

(51)Int.Cl.

B41M 5/00
// D21H 1/22

(21)Application number : 55-158671

(71)Applicant : MITSUBISHI PAPER MILLS LTD

(22)Date of filing : 11.11.1980

(72)Inventor : MIYAMOTO SHIGEHICO
WATANABE YOSHINOBU**(54) RECORDING SHEET****(57)Abstract:**

PURPOSE: To improve absorbing capacity for ink, clearness of color tone and resolution by a method wherein a coating layer containing white zinc compounds, silica or calcium carbonate, plastic pigments and aqueous high molecule adhesives is coated on the surface of a support member.

CONSTITUTION: In a recording sheet in which a coating layer containing inorganic pigments, organic pigments and aqueous high molecular adhesives is coated on the surface of a support member, at least one of inorganic pigments contained in the coating layer is one or more pigments selected among white zinc compounds, silica and calcium carbonate and plastic pigments are used as organic pigments. Plastic pigments contained in the coating layer causes resolution to be improved. The reason is in that plastic pigments have proper hydrophilic property on their surfaces, each particle has therein a hydrophobic part which does not absorb aqueous vehicles, and such both structures control diffusion of ink in the lateral direction without impairing the absorbancy for ink which is very important to obtain the proper ink jet characteristic.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP)
⑩ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭57-82085

⑫ Int. Cl.³
B 41 M 5/00
// D 21 H 1/22

識別記号
庁内整理番号
6906-2H
7921-4L

⑬ 公開 昭和57年(1982)5月22日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 記録シート

⑮ 特 願 昭55-158671

⑯ 出 願 昭55(1980)11月11日

⑰ 発 明 者 宮本成彦
東京都葛飾区東金町一丁目4番
1号三菱製紙株式会社中央研究
所内

⑱ 発 明 者 渡辺義信

東京都葛飾区東金町一丁目4番
1号三菱製紙株式会社中央研究
所内

⑲ 出 願 人 三菱製紙株式会社
東京都千代田区丸の内三丁目4
番2号

⑳ 代 理 人 本木正也

明 細 書

1. 発明の名称
記録シート

2. 特許請求の範囲

1. 支持体表面に無機顔料、有機顔料、及び水性高分子接着剤を含有する被塗膜を設けてなる記録シートに於いて、該無機顔料が白色亜鉛化合物、シリカ及び炭酸カルシウムの中から選ばれた少なくとも一種以上の原料であり、かつ有機顔料がプラスチックピグメントであることを特徴とする記録シート。

2. 特許請求の範囲第一項記載のインクジェット記録シート。

3. 特許請求の範囲第一項記載の光学読取りバーコード印刷用記録シート。

3. 発明の詳細な説明

本発明は記録シートに関するものであり、特に画像密度が高く、細密の色調が鮮明で、かつ水溶性が高いインクジェット記録シートに係す

るものである。

近年、インクジェット記録方式は高速印字、広範囲性、記録パターンの融通性及び多色印字が容易である等の特徴として、情報機器をはじめとして、種々の用途に於いて優れた地位を有するものである。更に多色インクジェット方式により形成される画像は通常の多色印刷によるものに比較して遜色なく、製版が不要であり、作成部数が少ない場合には通常の製版方式による多色印刷より安価なことから、インクジェット方式を単なる記録用途にとどめず、多色印刷の分野にまで応用する試みが見られている。

一般の印刷に使用されるアート紙やコート紙はインクの吸収性が著しく劣るため、インクジェット記録終了後もインクが長時間表面に残り、取扱いが触れたり、紙の一部分に触れたりして、記録面がこすられた場合、残留インクで画像が汚れる。又、高濃度画像部では、多量に付着したインクが吸収されないまま混合し、広れ出すなどの問題があり、実用性はない。

つまり、当該記録シートとしては、鮮度の高い、鮮明な画像が得られ、しかも、インクの吸収が早くてインクのぬれ出しなどが起らないこと、加えて、紙シート面上でのインクドットの横方向への拡散を抑制し解像度をあげることが同時に要求される。

しかるに、本系インクの吸収性と解像度、つまりインクの横方向への拡散と言った特性は吸収性が高くなれば横方向への拡散も増長し、これを制約すれば、吸収性自体も減少すると言った相矛盾する特性であることは自明である。これらを解決するために、紙のサイズ性を調整したり、比表面積の大きな填料、例えばクレー、タルク、炭酸カルシウム、尿酸ホルマリン樹脂等を抄込んだり、微細なシリカを散布したりして、表面にインク吸収能を持った画層を設けるなど、ある程度のインクジェット適性を持たせたものが提供されているが、これらの殆どのものは、上記インクジェット適性のうちの一部分は満足するものの、画像の色彩の鮮明さや、近

常のオフセット印刷のような多色印刷にみられる見栄えのある画像を得ることは出来ない。

ここに本発明者らは、インクの吸収性、インクドットの横方向への拡散及び多色記録の画像の鮮明さや、仕上りの状況効果などが、記録シート表面に適用される顔料の種類、塗布剤等に多大の影響を及ぼすとの知見に基づき、鋭意検討した結果、本発明に到達した。

即ち、本発明は支持体表面に無機顔料、有機顔料及び水性高分子塗布剤を含有する被覆層を設けてなる記録シートにおいて、該被覆層中の無機顔料の少なくとも一種を白色亜鉛化合物、シリカ及び炭酸カルシウムの群から選ばれた一種以上の顔料とし、有機顔料としてブラスタックピグメントを配合することにより、インクジェット記録シートに重要なインク吸収性、色彩の鮮明さ、解像度つまりインクドットの横方向への拡散などをバランスよく改良できることを見出したことによるものである。

本発明の記録シートは光学読取りバーコード印刷用記録シートとして用いた場合にも、エフ

デのはっきりした鮮度の高い印刷面が得られ、好ましいものである。

被覆層中にブラスタックピグメントを含むことによって解像度が向上する。それがいかなる理由によるか理論的因系は明確ではないが、一般にエマルジョンタイプの懸濁粒子（ブラスタックピグメントもその一種である）は表面が適度に親水性であり、しかも本質的にブラスタック粒子内部には水性ビヒクルを吸収しないと云う親水性の部分とがあり、その親水性表面及び親水性基質との密着が、インクジェット適性に重要なインクの吸収性を阻害することなしに横方向へのインクの拡散を制約するためと考えられる。

本発明に適當なブラスタックピグメントの有機材料は例えば、ポリステレン、ポリメチルステレン、ポリメトキシステレン、ポリクロルステレン等のポリモノビニリデン芳香族、ポリ塩化ビニル、ポリビニルニトロヘキサン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニリデ

ン等のポリオレフィン及びポリヘオレフィン類、ポリメタクリレート、ポリクロルアクリレート、ポリメチルメタクリレート等の α -メニチレン性不飽和酸のエステル類等及びこれらの共重合体である。

本発明に使用されるブラスタックピグメントは特に好ましくは一種またはそれ以上のビニル単量体または例えばステレンのような主として炭化水素単量体であるビニル単量体からエマルジョン重合してつくりうる。

本発明に使用されるブラスタックピグメントは上記有機材料からエマルジョン重合してつくられた約0.02〜約0.8ミクロンのサイズ範囲を有する、水性高分子塗布剤に不溶性の非フィルム形成性球状または楕円体粒子の形である。

本発明に使用されるブラスタックピグメントは無機顔料100部に対して固形分で5部以上添加することで解像度を改良する効果が得られる。

白色亜鉛化合物としては、例えば、亜鉛華、

活性亜鉛粉、炭酸亜鉛、水酸化亜鉛、ケイ酸亜鉛等、常温常圧下で白色の顔料体をなす亜鉛の化合物を指し、これらの亜鉛化合物やリトボン等、亜鉛化合物を含む白色顔料を指すものである。シリカは通常ホワイトカーボンと呼ばれる微粉末シリカや、コロイド状シリカ等を指し、炭酸カルシウムは重炭酸カルシウム及び軽炭酸カルシウムを指す。

これら白色亜鉛化合物、シリカ及び炭酸カルシウムの無機顔料は、上記プラスチックビグメントと組合せて使用した時はじめて、解像性に優れしかもインクジェット記録シートに重要な他の性質であるインク吸収能力、インクの色の鮮明さに於いて特に優れた効果を得られ、本発明課題に適合するものである。

水性高分子接着剤としては、例えば、酸化澱粉、エーテル化澱粉、エステル化澱粉、デキストリン等の澱粉類、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース誘導体、カゼイン、ゼラチン、大豆蛋白、

し支えない。

本発明の加工法としては、一般に原料紙の製造に用いられているブレードコーター、エアナイフコーター、ロールコーター、ブラッシュコーター、カーテンコーター、チャンプレックスコーター、バーコーター、グラビアコーター等いずれも適用出来る。更に抄紙機上のサイズプレス、ゲートロール装置等を用いることも可能である。

塗被量は通常 $0.5 g/m^2 \sim 4.0 g/m^2$ 、好ましくは $2 g/m^2 \sim 3.0 g/m^2$ である。

塗布後の乾燥は通常の乾燥方法、例えばガスヒーター、電気ヒーター、蒸気加熱ヒーター、熱風加熱等の各種方式で塗被層に含有するプラスチックビグメントのガラス転移温度以上にならないように乾燥して塗布シートを作る。塗被層を乾燥するため用いられる空気の場合は、乾燥装置中のプラスチックビグメントのガラス転移温度より実際には高い温度に加熱されるが、向流空気乾燥装置中の乾燥は、塗被層の表面

ポリビニルアルコール及びその誘導体、無水マレイン酸樹脂、通常のステレン-ブタジエン共重合体、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体等の共役ジエン系重合体ラテックス、アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルの重合体又は共重合体等のアクリル系重合体ラテックス、エチレン酢酸ビニル共重合体等のビニル系重合体ラテックス、或はこれらの各種重合体のカルボキシル基等の官能基含有単量体による官能基型重合体ラテックス、メラミン樹脂等の熱硬化合成樹脂系接着剤等が用いられる。これらの接着剤は顔料 100 部に対して 2 部～50 部、好ましくは 5 部～30 部用いれば充分であるが顔料の結着に十分な量であればその比率は特に限定されるものではない。しかし 100 部以上の接着剤を用いると被塗層のインク吸収性を阻害することもあり、あまり好ましくない。

更に必要ならば顔料分散剤、増粘剤、流動変性剤、消泡剤、抑泡剤、離型剤、着色剤等を逐次配合することは特性を損なわない限り何ら差

違は乾燥装置中の空気温度より実際には $50 \sim 60^\circ C$ で低いことが知られている。この温度差は塗被層中からの水の蒸発により冷却されるためと考えられ、塗被層の温度は実質的にすべての水分が塗被層から蒸発するまで乾燥空気の温度に達しない。したがって、乾燥は非常に高温な空気を用いて行っても、塗被層は、該プラスチックビグメントのガラス転移温度以下の温度を保持したまま乾燥することが可能であり、本発明の目的を達成する。

支持体としては、温度のサイジングを施した紙や、無サイズ紙、さらには無可塑性合成樹脂フィルム等が使用でき、その材質に特に制限はないが、無可塑性合成樹脂フィルムとしては、通常ポリエステル、ポリステレン、ポリ塩化ビニル、ポリメチルメタクリレート、酢酸セルロース等が用いられる。

支持体に塗被層を設けただけのシートは、平直性、耐湿度に劣り、インクジェットによる多色比較の画像が今一つ見栄えがしない。した

がつて前述のように重層、配製法、例えばスーパーカレンダー、グロスカレンダーなどで加熱加圧下ロールニップ間を通して表面の平滑性を与えることによりインクジェット面塗の仕上りをよくすることが可能である。この場合、スーパーカレンダー加工は塗層を圧縮しかつ緻密にするためインクジェット塗性の要素の一つであるインク収収性を若干低下させる。これに対して、グロスカレンダー加工は表面中に一時的可塑状態を起させて、これにより塗層を過度に圧縮することなく、高度の仕上げが得られるため、よりかさ高の塗層が得られ、このかさ高さがインクの収収性を与えるため本発明の目的のためにはより望ましい。更にこれら加工の際、スーパーカレンダー、グロスカレンダーなどから塗層に与えられる温度が塗層中のプラスチックビグメントのガラス転移温度付近以下であることが必要である。或プラスチックビグメントのガラス転移温度より高い温度に塗層が達するような処理をすると、平滑性によ

り得られるものの、プラスチックビグメントの配層、配製法が適み、インクジェット塗性の重要な要素であるインク収収性を低下させることになる。

以下に本発明の実施例を挙げて説明するがこれらの例に限定されるものではない。尚実施例に於いて示す部及び重量部及び重量%を定訳する。

以下に実施例中の諸物性値の測定方法を示す。

(a) 平滑度

ベック平滑度試験板(北谷理化工業社)により測定した。(秒)

(b) インク収収速度

インクジェット用水性インクのインク量 0.0006ml を表面に付着させた時間から全部が収収されるまでの時間を加熱試下で測定した。(秒)

(c) 解像度

インクジェット用水性インクの直径 100 μ のインク量を表面に付着させ、収収された位

でインク線の印した面積を測定して直径を算出した。(mm)。直径が小さい程解像度が良好である。

(d) 日光光沢

光沢測定装置(日本塗料KK製)により75°に於ける反射率を測定した(%)。

(e) 発色性

シアン、マゼンタ、イエロー、ブラックの4色をインクジェット装置で記録したものについてその色の鮮明さを肉眼で観察した。

実施例1.

無機顔料としてAZO(正同化学工業製造活性染料)を100部、有機顔料としてL-8801(旭ダウ製ポリステレンプラスチックビグメント平均粒子径0.4 μ m)を固形分で20部及び分散剤としてヘキサメタリン酸ナトリウム0.3部を約97部の水に分散させ次いで20%に溶解したPVA105(クラレ製ポリビニルアルコール)を固形分として25部加えよく混合しては度40%の塗液とした。次いで厚さ70 μ mの紙にエ

アーナイフコーターで固形分として20%塗布し、100℃の熱風中で45秒間乾燥した。次いでニップ圧50kg/cm²でスーパーカレンダー処理を行い実施例1の記録シートを得た。

又、比較として上記配合より有機顔料のみを除いた配合で調成した塗液板について同様な処理をしたものについても検討した(比較例1とする)。更に比較例1の無機顔料の代りにウルトラホワイト90(ENGELHARD社製カオリン)を使用して同様に処理したものを比較例2とする。又、実施例1の配合中のプラスチックビグメントをペーゴパックスM2(チバガイギー製尿素ホルマリン樹脂)に代えたものを同様に作成し比較例3を得た。

これらの記録シートについてインクジェット塗性を測定した結果を表1に示す。

表 1

測定項目 No	解像度 μ	インク収取 速度 sec	発色性	白紙光沢 %	平滑度 sec
実施例 1	150	0.5	良好	30	250
比較例 1	310	0.5>	良好	8	180
比較例 2	350	2.0	白っぽい	41	260
比較例 3	350	0.5>	白っぽい	6	190

表 1 から明らかなように、プラスタックビグメントを配合した実施例 1 のみがインク収取速度を維持したまま解像度が改良されている。更にインクジェット記録適性に資する鮮明な発色が得られている。

実施例 2

実施例 1 で用いた無機顔料をピタシール・1500 (多不化学製シリカ) とした他は実施例 1 と全く同様な処置を行い表 2 の結果を得た。

表 2

測定項目 No	解像度 μ	インク収取 速度 sec	発色性	白紙光沢 %	平滑度 sec
実施例 2	130	0.5>	良好	6	150

部、18 部、35 部、50 部加えたものを各々実施例 5、6、7、8、とした。各々水及び 0.5 部のアルギン酸ソーダを加えて攪拌し濃度 50% の顔料分散液とした。次いで 50% に希薄したデキストリン・2 (松谷化学製増粘デキストリン) を固形分で 20 部加え、よく混合して濃度 50% の塗液として、坪量 63 g/m² の原紙にブレードコーターで固形分として 10 g/m² を塗布し、100℃のドラムドライヤーで 10 秒間乾燥した。次いでニップ圧 120 mm/cm でスーパーカレンダー処理を行い実施例 5、6、7、8 の各記録シートを得た。又、上記配合より有機顔料のみを除いたものを同様に作成し、比較例 4 とした。これら記録シートについてインクジェット記録適性を測定した結果を表 4 に示す。

表 2 から明らかな如く、比較例 1～3 に比べ実施例 2 は解像度、発色性に優位である。

実施例 3、4

実施例 1 で用いた無機顔料をニスカロン・1500 (三共粉砕製重質炭酸カルシウム) に代えたものを実施例 3 とし、ユニバー 70 (白石工業製軽質炭酸カルシウム) に代えたものを実施例 4 として同様なテストをした結果を表 3 に示す。

表 3

測定項目 No	解像度 μ	インク収取 速度 sec	発色性	白紙光沢 %	平滑度 sec
実施例 3	150	0.5	良好	32	260
実施例 4	130	0.5	良好	52	310

表 3 から明らかなように、やはりインクジェット適性が全て良好であった。

実施例 5～8

無機顔料として炭酸亜鉛 (正同化学製・炭酸亜鉛) を 100 部、有機顔料として LYTRON RX-1259 (モンサント製ポリスチレンプラスタックビグメント平均粒子径 0.5 μm) を固形分で 5

表 4

測定項目 No	解像度 μ	インク収取 速度 sec	発色性	白紙光沢 %	平滑度 sec
実施例 5	180	0.5>	良好	21	250
実施例 6	160	0.5	良好	25	270
実施例 7	160	0.5	良好	28	310
実施例 8	140	0.8	良好	39	430
比較例 4	330	0.5>	良好	14	200

表 4 より明らかな如く、有機顔料を 5 部以上添加したものは、添加しない比較例 4 に比べて解像度において、明らかに優位であり、他の適性もそこなわれていない。

実施例 9

無機顔料として透明性亜鉛白 (大崎工業製炭酸亜鉛) を 50 部、シリカ (多不化学製ピタシール 1600) を 50 部、有機顔料として LYTRON-RX-2128f (モンサント製ポリスチレンプラスタックビグメント平均粒子径 0.2 μm) を固形分で 15 部及び分散系としてアルギン酸ソーダ

0.5部を約100部の水に分散させ、次いで20%に溶解したMS3400(日本食品化工製酸化澱粉)を20部加えよく混合して濃度40%の塗液板とした。次いで坪量60g/m²の原紙にブレードコーターで固形分として8g/m²塗布し、100℃のドラムドライヤーで10秒間乾燥した。次いでニップ圧50k/cm、表面温度95℃、速度10m/minの条件でグロスカレンダー処理を行い、実施例9の記録シートを得た。得られた記録シートの性質を表5に示す。

表5

測定項目 No	解像度 μm	インク吸収 速度 sec	発色性	白紙光沢 %	平滑性 μm
実施例9	130	0.5>	良好	7	180

表5の結果は、無機顔料として二種の混合がインクジェット記録適性に於いて良好であることを示している。

実施例10.

実施例9の無機顔料の代りに、ケイ酸亜鉛(関東化学製、試薬)30部、スノーホワイト

30(日電化学製コロイダルシリカ)を10部及びタマパール222H(奥多摩工業製軽質炭酸カルシウム)を60部を無機顔料として使用した他は実施例9と同様の処理を行い表6の結果を得た。

表6

測定項目 No	解像度 μm	インク吸収 速度 sec	発色性	白紙光沢 %	平滑性 μm
実施例10	125	0.8	良好	47	280

表6から明らかな如く、亜鉛顔料、シリカ、炭酸カルシウム及びプラスチックpigメントの混合顔料がインクジェット記録適性によいことは勿論、更に光沢も得られ、優れていることが解る。

実施例11.

実施例1～10の記録シートに凸版印刷機で太さの異なる黒い線を印刷し、ハンドスキャナーでその上を走らせそのコードの表示するデータを読み取るバーコード用紙として使用した結果、エッジのはつきりした濃度の濃い印刷面が得ら

れ誤読もなく、良好なバーコード印刷用記録シートとなることが判明した。